Anwendung der dilatometrischen Indizierung auf Redox-Reaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hartmut Hallstein

aus Darmstadt

D 188

1971

Anwendung der dilatometrischen Indizierung auf Redox-Reaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hartmut Hallstein

aus Darmstadt

D 188

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Profes Dr. G. Wiese

2. Gutachter: Professor J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1971

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	3
1.1.	Struktur wässriger Lösungen	4
1.2.	Scheinbare und partielle Molvolumina	8
1.3.	Scheinbare Molvolumina bei unendlicher Verdünnung	12
1.4.	Volumenänderung bei chemischen Reaktionen	13
2.	Meßanordnung	16
2.1.	Aufbau des Dilatometers	18
2.2.	Eichen des Dilatometers	21
2.3.	Einfluß der Temperatur	24
2.4.	Vorbereitung der Titration	25
3.	Experimente	26
3.1.	System Kaliumdichromat/Eisen(II)sulfat	28
3.2.	System Kaliumdichromat/Natriumarsenit	30
3.3.	System Cer(IV)sulfat/Eisen(II)sulfat	32
3.4.	System Cer(IV)sulfat/Natriumarsenit	33
3.5.	System Kaliumpermanganat/Eisen(II)sulfat	35
3.6.	System Kaliumpermanganat/Natriumarsenit	38
4.	Volumenänderung pro Formelumsatz	41
5.	Zusammenfassung	47
	Literaturverzeichnis	50
	Anhang	53

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547205_0057

1. EINLEITUNG

Bei einer chemischen Reaktion in wässriger Lösung ändern sich im allgemeinen die physikalischen Eigenschaften der Lösung. Durch geeignete Meßanordnungen kann man mit Hilfe dieser Veränderungen den Verlauf der chemischen Reaktionen beobachten und einerseits analytisch zur Endpunktsanzeige bei Titrationen, andererseits zur Aufklärung der Reaktion selbst heranziehen. Dabei haben vor allem die Potentiometrie, Konduktometrie, Spektroskopie und z.T. die Thermometrie die weiteste Verbreitung gefunden. Daneben gibt es aber noch eine ganze Reihe anderer physikalischer Größen, die sich bei chemischen Reaktionen ändern und sich damit zur quantitativen Verfolgung dieser Reaktionen eignen, die aber wegen ihrer meßtechnischen Schwierigkeiten bisher nur wenig Anwendung fanden, wie z.B. die Dilatometrie bzw. Densitometrie, die die Dichteänderung verfolgt, und die Messung der Oberflächenspannung [1].

Durch die Entwicklung einer geeigneten Apparatur zur kontinuierlichen Bestimmung kleiner Volumenänderungen [2] ist es nun möglich, ohne großen Aufwand dilatometrische Titrationen vorzunehmen. Sie dienen dabei nicht allein zur Aequivalenzpunktsanzeige, sondern geben außerdem oft Hinweise auf den Verlauf der Reaktion [3]. Während bisher

nur Volumenänderungen bei Fällungs- und Neutralisationsreaktionen beschrieben wurden [4) 5) 6)], soll in dieser Arbeit die Anwendung der dilatometrischen Indizierung auf einige Redoxtitrationen beschrieben werden. Denn nicht nur die Bildung undissoziierter Stoffe - wie Niederschläge oder Wasser - führen zu Volumenänderungen der Lösung, sondern auch die Veränderung von Ionen durch Redox-Reaktionen: Da gelöste Stoffe in wässriger Lösung dicht von Wassermolekeln umgeben sind und dadurch für das Lösungsmittel strukturbestimmende Wechselwirkungen zwischen diesen Stoffen und den Wassermolekeln bestehen, beeinflußt die Aenderung der Oxydationsstufe der Teilchen auch diese Wechselwirkungen und damit die Struktur des Lösungsmittels, was zu einer Volumenänderung führt.

1.1. Struktur wässriger Lösungen

Ueber die Struktur des reinen flüssigen Wassers wurden bereits viele Modelle veröffentlicht, die jedoch die Eigenschaften des Wassers nur teilweise befriedigend beschreiben können [7)]. Bei einer Wassermolekel im Dampfzustand beträgt der Valenzwinkel 104,5° [8)]. Im Eis bildet dagegen jedes Proton zum negativen Ladungsschwerpunkt einer benachbarten H_2O-Molekel eine Brückenbindung aus, wodurch für die Sauerstoffatome im gewöhnlichen, hexagonalen Eis eine tetraedrische Anordnung entsteht. Wenn

dabei die Protonen auf den Sauerstoffverbindungslinien liegen, muß der Valenzwinkel auf den Tetraederwinkel von 109,5° aufgeweitet sein.+) Die niedrige Koordinationszahl 4 der Anordnung der Sauerstoffatome führt zu großen käfigartigen Hohlräumen in der Eisstruktur [9]. So ist die große Raumbeanspruchung - "sperrige Struktur" - des Eises verständlich, die die Volumenvergrößerung bzw. Dichteverringerung beim Erstarren des Wassers bedingt.

Vom flüssigen Wasser sind etliche Anomalien bekannt, wie z.B. das Dichtemaximum bei 4° C und die gegenüber anderen Flüssigkeiten hohen Werte der spezifischen Wärme, Verdampfungswärme, Oberflächenspannung und Viskosität. Vergleicht man auch noch die Dielektrizitätskonstanten des Eises (D = 92 bei 0° C) und des Wassers (D = 88,5 bei 0° und 78,5 bei 25°) mit denen anderer Substanzen wie Aethanol (D = 24,3 bei 25°) und Diäthyläther (D = 4,3 bei 20°) [7) 11)], so kommt man zu der Vermutung, daß auch im flüssigen Wasser, besonders in der Nähe des Schmelzpunktes, noch teilweise die oben beschriebenen voluminösen eisartigen Strukturen vorhanden sind [12)], die dann durch Temperatur- und Druckerhöhung sowie durch Elektrolytzusätze abgebaut werden.

+) Allerdings werden auch leicht gekrümmte Wasserstoffbrücken diskutiert [10)].

Die bekanntesten Modelle zur Beschreibung der Struktur des flüssigen Wassers sind das Käfigmodell von Pauling, nach dem im Wasser Polyeder aus 46 über Wasserstoffbrükken verknüpfter Molekeln gebildet werden, in denen sich 8 isolierte befinden [9], und das Clustermodell nach Nemethy und Scheraga [13]. Nach diesem Modell enthält das Wasser noch netzartige Bereiche (Cluster), die bei 0° C noch ca 100 über Wasserstoffbrücken tetraedrisch verknüpfte H_2O Moleküle enthalten und damit sehr voluminös sind. Zwischen diesen Clustern befinden sich zahlreiche Molekeln, die keine oder nichttetraedrische Wasserstoffbrücken ausbilden und deshalb dichter gepackt sind. Man nimmt eine Fluktuation der Brücken mit einer mittleren Lebensdauer beider Typen von ca 10^{-11} s an (Dauer einer Valenzschwingung ca 10^{-14} s). Bei steigender Temperatur werden die Cluster aufgespalten, so daß bei 100° praktisch keine Aggregate mehr vorliegen [7].

Werden nun im Wasser Substanzen gelöst, so wird die Ausbildung der Cluster behindert. Dabei können durch den Einfluß der gelösten Teilchen neue Strukturen aufgebaut werden (Strukturbildung) oder auch die Clusternetzwerke entkoppelt werden (Strukturbrechung), wie durch Messung der dielektrischen Relaxationszeit festgestellt werden kann [14], da die Wasserdipole in strukturierten Bereichen länger in bestimmten Winkel- und Abstandslagen verharren

als in ungeordneten Gebieten.

Zu den Strukturbildnern gehören unpolare Teilchen, deren energetische Wechselwirkungen mit den Wassermolekeln zwar gering sind, doch schirmen die angrenzenden Wasserdipole ihre Ladungsschwerpunkte möglichst ab, damit die elektrischen Felder möglichst wenig in die unpolare Umgebung reichen.[+)]

Beim Lösen kleiner Ionen - also Teilchen mit hoher Ladungsdichte - im Wasser werden durch das elektrische Feld Wasserstoffbrücken entkoppelt und um das Ion starre Bereiche aufgebaut (Hydrathülle). In der weiteren Umgebung vermag das elektrische Feld des Ions zwar keine Strukturen mehr zu veranlassen, doch kann es die gegenseitige Orientierung der Wassermoleküle und damit die Clusterbildung behindern. Die einzelnen Moleküle sind dann leichter beweglich und damit auch dichter gepackt (fluide Bereiche)[17)].

[+)] Diese hydrophoben Wechselwirkungen haben nicht nur großen Einfluß auf die Sekundärstruktur der Proteine [15)] sondern bewirken auch die Bildung von Einschlußverbindungen (Clathraten) mit Edelgasen und Kohlenwasserstoffen [9)], die sogar zur Meerwasserentsalzung herangezogen werden können [16)].

Um Ionen mit räumlich ausgedehnter Ladungsverteilung, wie z.B. die großen Anionen J^-, NO_3^-, ClO_4^- oder auch um die großen Kationen wie Rb^+ und Cs^+ treten im Gegensatz dazu keine starren Bereiche auf, da hier die Ladungswolken die angrenzenden Wassermolekeln elektrostatisch abschirmen und aufgrund ihres elektrischen Feldes die Wasserstoffbrücken der umgebenden Cluster entkoppeln. Man findet daher um diese großen Ionen direkt fluide Bereiche. Für dieses strukturbrechende Verhalten wurde auch die Bezeichnung negative Hydratation vorgeschlagen [18].

Die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel Wasser und gelösten Stoffen führen durch die Entkopplung der sperrigen Tetraederstruktur der Cluster zu einer Verdichtung des Wassers.

1.2. Scheinbare und partielle Molvolumina

Um den Einfluß gelöster Stoffe auf das Gesamtvolumen der Lösung quantitativ erfassen zu können, wurde von Marignac 1871 der Begriff des scheinbaren Molvolumens ϕ eingeführt [13], wobei ϕ die Volumendifferenz zwischen dem Volumen V der Lösung und dem Volumen V^0 des reinen Lösungsmittels ist (bezogen auf ein Mol des gelösten Stoffes)

$$V = V^0 + n\phi \qquad (1)$$

Da ϕ eine konzentrationsabhängige Größe ist, wurden viele Versuche unternommen, diesen Zusammenhang in einer Funktion zu erfassen. Masson gelang es, die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens bei großen Verdünnungen durch ein Quadratwurzelgesetz zu beschreiben, das sowohl für 1-1-wertige wie auch für 2-1-wertige und 3-1-wertige Salze Gültigkeit hat [20]

$$\phi = \phi^0 + k\sqrt{c} \qquad (2)$$

ϕ^0 gibt das scheinbare Molvolumen bei unendlicher Verdünnung, c die Konzentration in Mol/l an.

Die Konzentrationsabhängigkeit läßt sich auch aus der Theorie der starken Elektrolyte nach Debye und Hückel ableiten, wie es Redlich und Rosenfeld durchführten [21]. Sie differenzierten den Ausdruck für den konzentrationsabhängigen Teil der partiellen molaren freien Enthalpie nach dem Druck und erhielten so nach der allgemeinen thermodynamischen Beziehung $(\partial G/\partial P)_T = V$

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_2^0 + q\sqrt[3]{I}\sqrt{c} \qquad (3)$$

für die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Molvolumens. $\bar{V}_2$ ist das partielle Molvolumen des gelösten Stoffes bei der Konzentration c, $\bar{V}_2^0$ das partielle Molvolumen bei unendlicher Verdünnung, q eine von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängige Konstante, und I

die Ionenstärke ($I=1/2\ z^2$).[+)]

Zwischen dem scheinbaren und dem partiellen Molvolumen besteht nun ein enger Zusammenhang. Aus der Definition des partiellen Molvolumens

$$V = (\frac{\partial V_1}{\partial n_1})n_1 + (\frac{\partial V_2}{\partial n_2})n_2 = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \qquad (4)$$

wobei sich der Index 1 auf das Lösungsmittel und der Index 2 auf den gelösten Stoff beziehen, folgt sofort, daß bei unendlicher Verdünnung scheinbares und partielles Molvolumen identisch werden.

$$\phi^c = \bar{V}_2^0 \qquad (5)$$

Redlich und Rosenfeld leiteten dann für die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens starker Elektrolyte ab

$$\phi = \bar{V}_2^0 + 2/3q\sqrt{I}\sqrt{c} \qquad (6)$$

Diese Gleichung ist als Grenzgesetz für starke Elektrolyte bei großen Verdünnungen anzusehen und stimmt formal

---

[+)] Da in der Debye-Hückel-Theorie nicht die freie Enthalpie sondern die freie Energie abgeleitet sei, weisen die Autoren nach, daß bei der Anwendung auf kondensierte Systeme beide Funktionen praktisch identisch sind; sie erhalten auch auf anderen Wegen die gleiche Formel.

mit dem empirisch gefundenen Ausdruck (2) überein, besagt aber zusätzlich, daß der Proportionalitätsfaktor unabhängig von der Art der gelösten Ionen ist. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen muß die Gleichung um ein Korrekturglied erweitert werden, da nun auch Aussalzeffekte zu berücksichtigen sind [22]

$$\phi = \overline{V}_2^0 + 2/3q\sqrt[3]{I}\sqrt{c} + kc \qquad (7)$$

Bei den bisherigen Ableitungen wurden nur binäre Systeme, also Lösungen, in denen nur ein Stoff gelöst ist, behandelt. Bei einem ternären System ist das scheinbare Molvolumen ϕ_{ges} analog (1) definiert [23]

$$V = \overline{V}_1^0 + (n_2+n_3)\phi_{ges} \qquad (8)$$

ϕ_{ges} setzt sich aus den scheinbaren Molvolumina der Komponenten 2 und 3 zusammen. Dabei betrachtet man immer Mischungen, bei denen die Gesamtionenstärke I konstant gehalten wird,

$$\phi_{ges} = x_2\phi_2 + x_3\phi_3 + k_{23}x_2x_3I \qquad (9)$$

wobei ϕ_2 und ϕ_3 die scheinbaren Molvolumina der einzelnen Komponenten in einem binären System der gleichen Ionenstärke I angeben, k_{23} eine Konstante und x als $x_2 = n_2/(n_2+n_3)$ definiert ist.

Bei unendlicher Verdünnung lassen sich die scheinbaren

Molvolumina direkt addieren

$$\phi^{o}_{ges} = \phi^{g}_{2} + \phi^{g}_{3} + \ldots . \qquad (10)$$

1.3. Scheinbare Molvolumina bei unendlicher Verdünnung

Anhand von Verdünnungsreihen konnten für viele Salze die scheinbaren bzw. partiellen Molvolumina bei unendlicher Verdünnung $\overline{V}^{o}$ berechnet werden. Es war aber bislang nicht möglich, das Molvolumen einer einzelnen Ionenart $\overline{V}^{o}(ion)$ zu bestimmen. In Tabellen werden daher die "konventionellen" Molvolumina $\overline{V}^{o}_{con}$ [19] angegeben, wobei für das Volumen des hydratisierten Wasserstoffions der Wert $\overline{V}^{o}(H^{+})_{con} = 0$ vereinbart wurde. Für das absolute partielle Molvolumen bei unendlicher Verdünnung gilt daher für

$$\begin{aligned} &\text{Kationen:} \quad \overline{V}^{o}(ion) = \overline{V}^{o}_{con} + z\overline{V}^{o}(H^{+}) \\ &\text{Anionen:} \quad \overline{V}^{o}(ion) = \overline{V}^{o}_{con} - z\overline{V}^{o}(H^{+}) \end{aligned} \qquad (11)$$

Mehrere Autoren versuchten auch schon, $\overline{V}^{o}(H^{+})$ nach den verschiedensten Methoden zu bestimmen. Die in der Literatur angegebenen Werte für $\overline{V}^{o}(H^{+})$ schwanken aber zwischen dem von Stokes und Robinson ermittelten Wert von $\overline{V}^{o}(H^{+}) = -7{,}24$ ml/Mol [24], den Millero in seinem Rückblick auf -7,6 ml/Mol korrigierte, und der Berechnung von Panckhurst, die ein Volumen von $\overline{V}^{o}(H^{+}) = +1{,}5$ ml/Mol lieferte [25].

Anschaulich kann man sich das Molvolumen $\bar{V}^o(ion)$ als Summe des eigentlichen Volumens $\bar{V}^o_{int}$, das dem Raumbedarf des Ions entspricht, und des elektrostatischen Volumens $\bar{V}^o_{elekt}$, das die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den umgebenden Wasserdipolen beschreibt, vorstellen [26].

$$\bar{V}^o(ion) = \bar{V}^o_{int} + \bar{V}^o_{elekt} \qquad (12)$$

Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß $\bar{V}^o_{int}$ nicht mit dem Kristallvolumen identisch, sondern stets größer ist, und auch die Berechnung von $\bar{V}^o_{elekt}$ für kleine Ionen Probleme aufwirft [25]. Die bislang aufgestellten halbempirischen Gleichungen [19] stimmen deshalb nicht sehr gut überein. Aber auch der Ansatz von Panckhurst, der die Aenderung von Volumenbedarf und Koordinationszahl bei Ersetzen eines Ions in einem Cluster durch ein Wassermolekül beschreibt, enthält mehrere Größen, die einer direkten Bestimmung noch nicht zugänglich sind.

1.4. Volumenänderungen bei chemischen Reaktionen

Aufgrund apparativer Schwierigkeiten waren bislang direkte Messungen der Volumenänderungen bei chemischen Reaktionen kaum möglich. Lediglich für das System

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O \qquad (13)$$

liegt ein Ergebnis vor. Weber und Nachmannsohn ermittelten mit ca 0,1 m Lösungen eine molare Dilatation von ca 21 ml [27]. Genauere Werte konnte ihre Meßmethode jedoch nicht liefern. Bodanszky und Kauzmann, die als erste genauere Werte für die molare Volumenänderung angaben [28], berechneten diese aus den scheinbaren molalen Volumina der einzelnen Komponenten bei 25°C. Sie setzten dabei ein für

$$\begin{aligned} &\text{HCl} \quad \phi = 17{,}830 + 1{,}86\ \sqrt{m} - 1{,}15\ m \\ &\text{NaOH} \quad \phi = -4{,}27 + 1{,}86\ \sqrt{m} + 0{,}78\ m \\ &\text{NaCl} \quad \phi = 16{,}435 + 2{,}01\ \sqrt{m} + 0{,}052\ m \end{aligned} \qquad (14)$$

Die Konzentrationsangabe m bezieht sich auf Mol pro 1000 g Wasser. Beachtet man nun, daß beim Mischen von Säure und Base - jeweils der Konzentration m - eine Salzlösung der Konzentration 1/2 m entsteht und daß das Molvolumen von Wasser bei 25°C 18,069 ml beträgt, so erhält man für diese Reaktion eine Volumenänderung von

$$\Delta V = 21{,}28 - 2{,}30\ \sqrt{m} + 0{,}40\ m \qquad (15)$$

Diese Formel gibt also nicht die allgemeine Volumenänderung der Neutralisation wieder ($H^+ + OH^- = H_2O$), sondern enthält gleichzeitig noch die Verdünnungseffekte für Na^+ und Cl^-, deren Konzentrationen von m auf m/2 sinken. Für 0,1 molale Lösungen erhält man demnach bei dieser

Reaktion eine molale Volumenvergrößerung um $\Delta V = 20{,}56$ ml, was in guter Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Weber steht.[+)]

Bei einer Neutralisationsreaktion entsteht also durch Mischen zweier binärer Systeme (Säure/Wasser und Base/Wasser) durch die chemische Reaktion wieder ein binäres System (Salz/Wasser). Analog kann man bei Fällungsreaktionen die molare Dilatation aus den scheinbaren Molvolumina der einzelnen Reaktionspartner und dem Molvolumen der entstandenen festen Phase zusammensetzen. Bei Redoxreaktionen ist die quantitative Erfassung der molalen Volumenänderung ungleich komplizierter, da hier als Reaktionsprodukte Vielkomponentensysteme entstehen.

[+)] Ruppin errechnete schon 1894 einen ähnlichen Wert[29)]. Bei der Neutralisation führt die Bildung von Wasser aus H^+ und OH^- zu einer Abnahme des osmotischen Druckes. Bei einer Kompressibilität der Lösung von $45 \cdot 10^{-6} at^{-1}$ und einer Abnahme des "Binnendruckes" um 48,8 at pro Mol gebildetem H_2O erhielt er unter Berücksichtigung des Molvolumens des Wassers eine Volumenänderung um $\Delta V = 20{,}23$ ml.

2. MESSANORDNUNG

Um eine dilatometrische Titration durchführen zu können, braucht man ein Gerät, das trotz laufender Reagenszugabe in der Lage ist, die auf eine bestimmte chemische Reaktion entfallende Volumenänderung anzuzeigen. Diese Voraussetzungen erfüllt ein Gefäß, bei dem Vorlage und Titrierlösung nur durch einen verschiebbaren mit einer Ka-

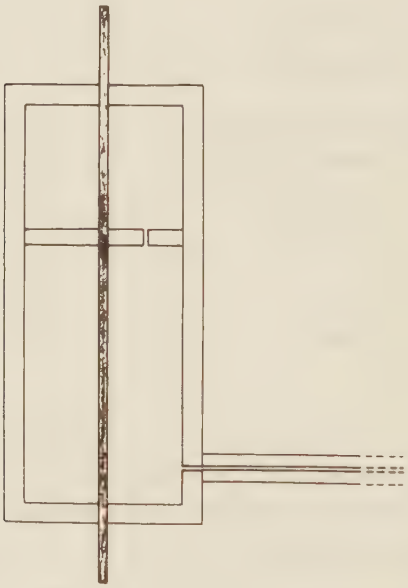

Abb. 1

Schematischer Aufbau eines Dilatometers

pillarbohrung versehenen Kolben getrennt sind und die Titration, die Zugabe der Titrierlösung, durch Verschieben des Kolbens ermöglicht wird. Die Aenderungen des Gesamtvolumens können mit Hilfe einer angesetzten Kapillaren angezeigt werden, da das Gesamtvolumen mechanisch nicht verändert wird. Die Verschiebung des Meniskus in der Kapillaren zeigt dann direkt die Volumenänderung durch die chemische Reaktion an. (Abb.1)

Bei einer dilatometrischen Titration gibt man portionsweise die Titrierlösung zu und liest dann jeweils den sich neu einstellenden Meniskusstand ab, der sich während der Reaktion kontinuierlich ändert. Nach beendeter Reaktion ruft eine weitere Reagenszugabe nur noch geringe Volumenänderungen hervor, die auf Verdünnungseffekten beruhen. Eine graphische Auftragung des Volumens gegen die zugegebene Menge Titrierlösung liefert sowohl für die Volumenänderung während der Reaktion eine Gerade (Reaktionsgerade) als auch nach beendeter Reaktion (Ueberschußgerade). Der Schnittpunkt beider Geraden ist - vergleichbar mit der Konduktometrie - der Aequivalenzpunkt der Reaktion. Als Beispiel für eine dilatometrische Titrationskurve sei eine Neutralisation von NaOH mit HCl angegeben. (Abb.2)

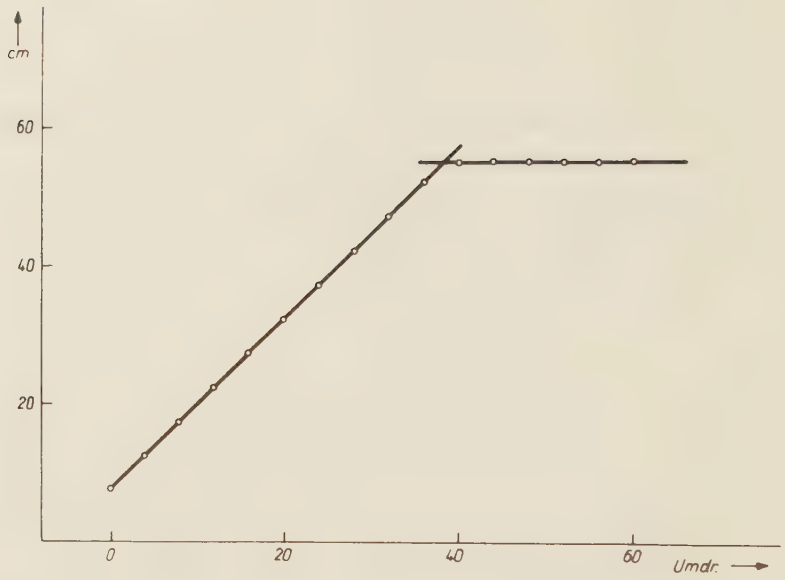

Abb.2

Neutralisationstitration NaOH/HCl

2.1 Aufbau des Dilatometers

Da chemische Reaktionen immer von einem Energieumsatz begleitet sind und die Dichte des Wassers sehr stark temperaturabhängig ist, muß während der Titration für gute Thermostatisierung gesorgt werden, um die freigewordene Reaktionswärme abzuführen. Das für die folgenden Versuche benutzte Dilatometer (Abb.3) bestand aus

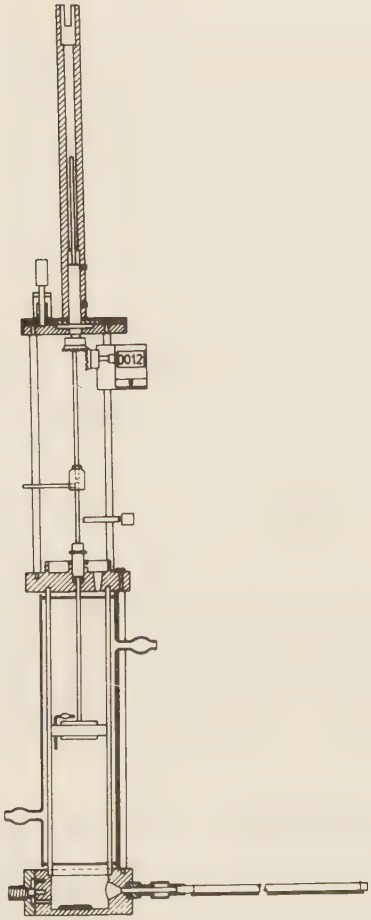

Abb. 3

Zeichnung des bei den vorliegenden Versuchen benutzten Dilatometers.

einem KPG-Rohr, das mit einem Glaskühlmantel versehen war und an beiden Enden von Titanplatten abgeschlossen wurde. Reaktions- und Vorratsraum wurden durch einen fein durchbohrten Teflonkolben getrennt. Dieser konnte mit Hilfe eines Tantalstabes über eine Spindel bewegt werden und so die Titrierlösung durch eine Polyäthylenkapillare in der Bohrung in den Reaktionsraum drücken. Ein Zähler registrierte dabei die Anzahl der Umdrehungen.

In der oberen Titanplatte befand sich die Einfüllöffnung für den Vorratsraum, während der Reaktionsraum mit Hilfe eines Dreiwegehahnes mit Reaktionslösung bzw. Lösungsmittel durch eine Bohrung im Titanbodenteil gefüllt wurde. An diesem Bodenteil ist außerdem die Meßkapillare über eine Luer-Lok-Kupplung angebracht. Für die gründliche Durchmischung der Reaktionslösung sorgt ein Magnetrührer. Eine detaillierte Konstruktionsangabe wurde bereits veröffentlicht [6].

Da bei dieser Anordnung bei Bewegen des Kolbens der Tantalstab in das Gefäß hineingedrückt bzw. herausgezogen wird und sich damit das Gesamtvolumen um das Kolbenstangenvolumen ändert, muß bei einer Berechnung der absoluten Volumenänderung bei einer Reaktion dieses Volumen des Tantalstabes berücksichtigt werden. Auf die Aequivalenzpunktsbestimmung hat das jedoch keinen Einfluß, da

diese apparativ bedingte Volumenänderung während des gesamten Titrationsvorgangs konstant ist - jedoch wurden in Abb. 2 die um das Stabvolumen korrigierten Werte aufgetragen.

2.2. Eichen des Dilatometers

Da die Titrierlösung durch Drehen der Spindel in den Reaktionsraum gedrückt wird, muß bestimmt werden, wieviel Umdrehungen U nötig sind, um 1 ml Lösung zuzugeben. Man kann diesen Wert k einmal aus apparativen Größen berechnen (a), andererseits auch experimentell bestimmen (b).

a) Bei einem Innendurchmesser des KPG-Zylinders von 3,00 cm und dem Durchmesser des Tantalstabes von 0,20 cm wird bei einer Gewindesteigung von 0,05 cm/U pro Umdrehung ein Volumen von

$$k^{-1} = \pi 0{,}05(1{,}50^2 - 0{,}10^2) = 0{,}3519 \text{ ml/U} \qquad (16)$$

in den Reaktionsraum gedrückt.

b) Eine einfache experimentelle Möglichkeit, ein Dilatometer zu eichen, wurde von Jahr et al. beschrieben [4]. Die Autoren bestimmten die Anzahl der Umdrehungen z_1, die nötig ist, um 1 ml einer vorgelegten Säure zu neutralisieren. Umgekehrt wurde dann bei vorgelegter

Base ermittelt, wieviele Umdrehungen z_2 nun nötig waren, um mit der betreffenden Säure 1 ml der Base zu neutralisieren. Unabhängig von den Normalitäten der Säure und der Base erhält man für k

$$k = \sqrt{z_1 z_2} \qquad (17)$$

Analog wurde das bei dieser Arbeit verwendete Dilatometer mit Hilfe der Redoxreaktion Fe(II) + Cr(VI) = Fe(III) + Cr(III) geeicht, indem bestimmt wurde, wieviel Spindelumdrehungen z_1 und z_2 nötig waren, um jeweils 1 ml der vorgelegten Eisen(II)lösung zu oxydieren bzw. der Chrom(VI)lösung zu reduzieren.

Die vorliegenden Versuche führten zu dem Ergebnis

$$k = 2.8345 \text{ U/ml bzw. } k^{-1} = 0{,}3528 \text{ ml/U} \qquad (18)$$

Da dieses Ergebnis durch mehrere Versuche bestätigt wurde, dürfte dieser Wert etwas genauer sein als der aus apparativen Größen errechnete, da auch diese Angaben, besonders die Steigung des Gewindes, mit einem Fehler behaftet sind. Für die folgenden Berechnungen soll daher der experimentell bestimmte Wert (18) berücksichtigt werden.

Es mußte weiterhin überprüft werden, ob bei einer Titration, bei der keine chemisch verursachte Volumenänderung

auftritt, wie z.B. Wasser/Wasser, über den gesamten Arbeitsbereich wirklich nur eine konstante, dem Raumbedarf des Tantalstabes zuzuordnende Meniskusverschiebung zu beobachten war. Das Experiment zeigte eindeutig eine exakte Proportionalität zwischen der Anzahl der Umdrehungen und der Verschiebung des Meniskus (Abb.4)

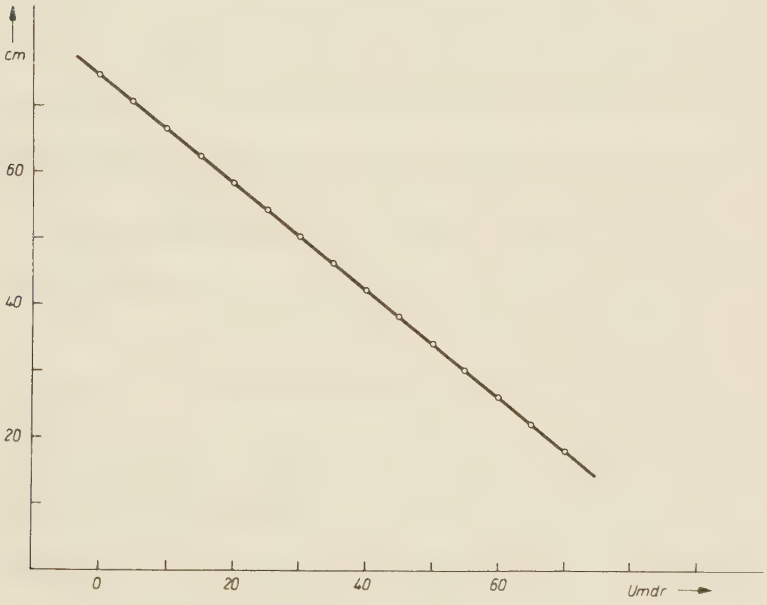

Abb. 4

Titration Wasser/Wasser

2.3. Einfluß der Temperatur

Zur Ermittlung der für die Messungen erforderlichen Temperaturkonstanz kann man folgende Ueberlegung anstellen: Die Titrationen wurden mit Hilfe von 3 Meßkapillaren durchgeführt, deren Durchmesser 0,5, 0,7 und 0,8 mm betrugen. Eine Meniskusverschiebung um 0,1 mm, die man ohne weiteres beobachten kann, bedeutet bei Kapillare 1 (0,5 mm Durchmesser) eine Volumenänderung von $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ ml. Da das Gesamtvolumen der Apparatur ca 110 ml beträgt, bedeutet eine Temperaturschwankung von 20,0 °C auf 21,0 °C bei einer Differenz der spezifischen Volumina des Wassers von $31{,}3 \cdot 10^{-5}$ ml/g [30] eine Meniskusverschiebung von ca 18 cm. Daraus folgt, daß die erforderliche Temperaturkonstanz besser als $\pm 10^{-3}$ °C betragen muß.

Um eine möglichst gute Temperaturkonstanz zu erreichen, wurde daher nicht nur das Dilatometer auf 20 °C $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ °C thermostatisiert sondern der gesamte Arbeitsraum wurde auf 20° ± 0,1 °C temperiert, so daß alle Lösungen mit der betreffenden Temperatur zur Verfügung standen und damit die Temperaturangleichzeit möglichst gering war.

Sehr wichtig war es weiterhin, während eines Versuches nach jeder Reagenszugabe mit dem Ablesen des Volumens so lange zu warten bis die Reaktionswärme vollständig abgeführt ist. Beim Arbeiten mit konzentrierten Lösungen war

daher immer ein Zeitaufwand von ca 15 min pro Meßpunkt nötig.

2.4. Vorbereitung der Titration

Zum Füllen des Dilatometers wird die Titrierlösung durch die obere Einfüllöffnung in den Vorratsraum gegeben. Im Reaktionsraum wird über den Dreiwegehahn eine mit Hilfe einer Kolbenbürette genau abgemessene Menge Probelösung vorgelegt und mit Lösungsmittel luftblasenfrei aufgefüllt. Es dürfen sich weder während einer Titration Luftblasen bilden noch vor der Titration vorhanden sein, da beides zu diskontinuierlichen Volumenänderungen führt. Man erreicht das am besten dadurch, daß man im Vakuum entgastes Wasser zur Herstellung aller Lösungen verwendet.

3. EXPERIMENTE

In dieser Arbeit sollte die Anwendung der Dilatometrie auf die Aequivalenzpunktsbestimmung bei Redox-Titrationen geprüft werden. Es kam vor allem darauf an, die Reproduzierbarkeit der dilatometrisch ermittelten Aequivalenzpunkte zu überprüfen und mit den Umschlagspunkten der üblichen Farbindikatoren zu vergleichen. Deshalb wurden die Versuche auch mit den bekannten Redox-Systemen durchgeführt: $K_2Cr_2O_7/FeSO_4$, $K_2Cr_2O_7/Na_3AsO_3$, $Ce(SO_4)_2/FeSO_4$, $Ce(SO_4)_2/Na_3AsO_3$, $KMnO_4/FeSO_4$ und $KMnO_4/Na_3AsO_4$; und zwar wurden jeweils etwa 1 - 12 Milliäquivalente vorgelegt.

Da der Aequivalenzpunkt als Schnittpunkt zweier Geraden $y = a_1x + b_1$ und $y = a_2x + b_2$ erhalten wird, gilt für die Abszisse

$$x_A = -\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} \tag{19}$$

wobei die Abszisse die Anzahl der Umdrehungen angibt und die Ordinate den Meniskusstand in der Kapillaren. Da sowohl Steigung als auch Achsenabschnitte der beiden Geraden mit dem Fehler Δa_1, Δa_2 bzw. Δb_1 und Δb_2 behaftet sind, gilt für den Fehler des Aequivalenzpunktes nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$x_A = \pm\sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial a_1}\right)^2(\Delta a_1)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial a_2}\right)^2(\Delta a_2)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial b_1}\right)^2(\Delta b_2)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial b_2}\right)^2(\Delta b_2)^2}$$

$$x_A = \pm \frac{1}{a_1 - a_2} \sqrt{x^2 (\Delta a_1^2 + \Delta a_2^2) + \Delta b_1^2 + \Delta b_2^2} \qquad (20)$$

Der Fehler des Aequivalenzpunktes ist also umgekehrt proportional zur Differenz der Steigungen zwischen Reaktionsgearden und Ueberschußgeraden. Deshalb soll als Maß für die Genauigkeit der Messung für alle durchgeführten dilatometrischen Titrationen die Steigungsdifferenz ermittelt und als Meniskusverschiebung in cm bei Zugabe von 1 Milliäquivalent Titrierlösung angegeben werden (bezogen auf Kapillare 1 - Durchmesser 0,5 mm)

Die bei den Versuchen verwandten Lösungen wurden wie folgt hergestellt:

$K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$: aus handelsüblichen eingestellten Konzentraten durch Verdünnen mit bidestilliertem Wasser,

$Ce(SO_4)_2$: handelsübliches Cerdioxid wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bis auf eine Konzentration von 1 m H_2SO_4 mit bidestilliertem Wasser verdünnt [31]. Diese Lösung enthält zwar noch weitere Seltene Erden gelöst, doch wird die dilatometrische Aequivalenzpunktsbestimmung davon nicht beeinflußt.

$FeSO_4$: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ wurden gelöst und durch Zusatz von Salz- und Schwefelsäure auf einen Säuregehalt von 2 n gebracht. Mit Hilfe eines Silberreduktors wurde die Lösung titerkonstant gehalten [35].

Für die Reaktion mit Permanganat enthielt die Lö-

sung nur 2 n-Schwefelsäure und wurde mit einem Bleiamalgamreduktor behandelt [32].

Na_3AsO_3: da die handelsüblichen eingestellten Lösungen sehr viel Carbonat enthalten, wurde Arsen(III)oxid in n-Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure neutralisiert.

3.1. System $K_2Cr_2O_7/FeSO_4$

Titrationen von Dichromat mit Eisen(II) werden üblicherweise potentiometrisch [1] oder durch Zusatz eines Redox-Indikators indiziert [37]. Die visuelle Erkennung des Aequivalenzpunktes wird aber durch die starke Eigenfarbe des Chrom(III)ions sehr erschwert. Dilatometrisch lassen sich Vorlagen, die 1 - 15 mVal in 100 ml Lösung enthalten, sehr genau bestimmen.

Die neutrale Dichromatlösung wurde bei dieser Versuchsreihe unter Zusatz eines Gemisches aus Salz- und Schwefelsäure aufgefüllt, damit Vorlage und Titrierlösung die gleichen Säurekonzentrationen aufwiesen. Während der Reaktion nahm trotz der Bildung von 7 Molen H_2O pro Formelumsatz das Volumen ab (Abb.5).

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O \qquad (21)$$

Die Steigungsdifferenz betrug am Aequivalenzpunkt Δm = 8 cm/mVal. Der Fehler des graphisch ermittelten Aequivalenzpunktes betrug etwa ± 0,1 %.

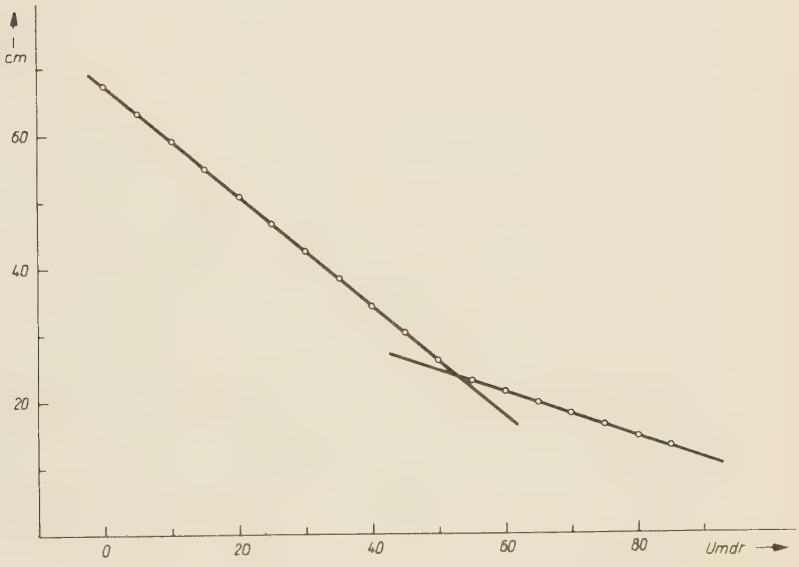

Abb. 5

Titration von Kaliumdichromatlösung mit Eisen(II)sulfat

Um nach der klassischen Analysenvorschrift bei der umgekehrten Reaktion - Vorlage von Eisen(II)sulfat - einen Farbumschlag am Aequivalenzpunkt zu beobachten, muß man der Vorlage Phosphorsäure zusetzen. Durch Komplexierung der entstehenden Eisen(III)ionen wird das Potential Fe^{3+}/Fe^{2+} so weit erniedrigt, daß dann der Umschlagspunkt des Indikators mit dem Aequivalenzpunkt der Titration zusammenfällt. Nach Jander - Jahr müssen zu einer Lösungsmenge von 100 - 200 ml, die 0,8 - 3,5 mMol Eisen enthalten soll, 10 - 15 ml einer Mischung aus 700 ml H_2O, 150 ml Phosphorsäure (d=1,7) und 150 ml Schwefelsäure (d=1,84) zugesetzt werden [36]. Die dilatometrische Titration lieferte hingegen ohne Zusatz von Phosphorsäure bei Vorlagen von 1 bis 15 mMol Eisen(II) die gleiche Genauigkeit wie bei der umgekehrten Titration. Ein Zusatz von Phosphorsäure führte dagegen zu einer deutlichen Verschlechterung der Aequivalenzpunktsanzeige, da die Steigungsdifferenz Δm erheblich verringert wurde und bei Anwesenheit von 40 mMol H_3PO_4 nur noch 2 cm/mVal betrug. (Abb.6).

3.2. System $K_2Cr_2O_7/Na_3AsO_3$

Die Reaktion zwischen Kaliumdichromatlösung und Natriumarsenit verläuft sehr gehemmt. Erst nach Zusatz eines Katalysators läuft die Reaktion in saurer Lösung ab:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ AsO_3^{3-} + 8\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ AsO_4^{3-} + 4\ H_2O \quad (22)$$

Da die Versuche unter Zusatz von etwas Schwefelsäure durchgeführt wurden - die Lösung war am Aequivalenzpunkt ca 1 m schwefelsauer - wurde analog zu Gleu [38] Osmium-

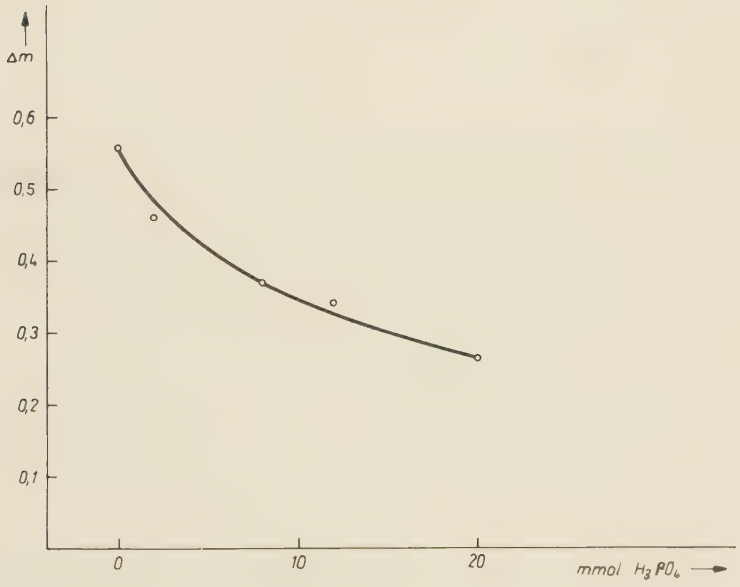

Abb. 6

Abhängigkeit der Steigungsdifferenz von der Menge der zugesetzten Phosphorsäure bei der Bestimmung von Eisen mit Dichromat.

(VIII)oxid als Katalysator zugesetzt, und zwar jeweils 2 Tropfen einer schwefelsauren 0,001 m Osmium(VIII)lösung[33].

Da auch bei diesen Versuchen im Verlaufe der Reaktion das Volumen konstant abnahm, erhielt man eine Abb. 5 analoge graphische Darstellung. Die Steigungsdifferenz betrug ca 7 cm/mVal, der Fehler des Aequivalenzpunktes ca ± 0,1 %.

3.3. System $Ce(SO_4)_2/FeSO_4$

Cer(IV)salze eignen sich als Oxydationsmittel für sehr viele Reaktionen, da das Standartpotential für das System Ce^{4+}/Ce^{3+} mit 1,75 V sehr hoch ist. Obwohl die Cer(IV)-salze im Gegensatz zu den farblosen Cer(III)verbindungen tief gelb gefärbt sind, reicht diese Farbänderung beim Wechsel der Oxydationszahl im Gegensatz zur Manganometrie als Indikator nicht aus. In der Cerimetrie müssen daher ebenso wie bei der Dichromatmethode zur Aequivalenzpunkts-bestimmung Redoxindikatoren zugesetzt werden.

Da Cer(IV)sulfat in wässriger Lösung sofort hydrolysiert und als weißes basisches Salz ausfällt, müssen die Maßlösungen immer noch genügend freie Säure enthalten. Bei Beobachtungen der Ionenwanderung im elektrischen Feld wurde festgestellt, daß das Cer in sauren Cer(IV)lösungen anionisch vorliegt[39]. Daher nahmen Smith et al. die Bildung von $[Ce(SO_4)_3]^{2-}$-Komplexen in schwefelsaurer Lösung an[40].

Die Reaktion Cer(IV)/Eisen(II) darf also nicht als reine Umladung verstanden werden, sondern sollte eher wie folgt formuliert werden:

$$\left[Ce(SO_4)_3\right]^{2-} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+} + 3\ SO_4^{2-} \qquad (23)$$

Obwohl die Gleichung die Reaktion auch nicht vollständig beschreibt, gibt sie doch an, daß sich bei der Reaktion die Ionenstärke sehr vergrößert, und damit zu einer Volumenkontraktion führt.

Bei der dilatometrischen Titration wurden Vorlagen von 0,5 bis 15 mMol gewählt, die dann mit 0,1 bis 0,5 n Lösungen titriert wurden. Die Vorlagen wurden jeweils so aufgefüllt, daß sie durch Zusatz von Säure die gleiche Säurekonzentration wie die Titrierlösung aufwiesen. Im Verlauf der Titration nahm das Volumen wie erwartet ständig ab (analog Abb.5). Der Fehler des Aequivalenzpunktes war aufgrund der großen Steigungsdifferenz von ca 10 cm/mVal kleiner als ± 0,1 %.

3.4. System $Ce(SO_4)_2/Na_3AsO_3$

Obwohl nach Lage der Redoxpotentiale die Oxydation von Arsen(III) mit schwefelsaurer Cer(IV)lösung glatt ablaufen sollte, ist sie ebenfalls sehr gehemmt. Man kann sogar schnell reagierende Substanzen wie Eisen(II), Wasserstoffperoxid und Nitrit in Anwesenheit von Arsen(III)-

verbindungen cerimetrisch bestimmen [34]. Erst nach Zusatz eines Katalysators wird dann auch das Arsen(III) oxydiert. Nach Vorschlag von Gleu [38] dient bei dieser Reaktion Osmium(VIII)oxid als Katalysator.

Die Reaktionsgleichung

$$2\ [Ce(SO_4)_3]^{2-} + AsO_3^{3-} + H_2O = 2\ Ce^{3+} + AsO_4^{3-} + 2\ H^+ + 6\ SO_4^{2-} \qquad (24)$$

zeigt, daß bei der Reaktion ein Mol Wasser verbraucht wird und daß außerdem die Ionenstärke zunimmt. Bei der Beurteilung der Dilatation muß aber beachtet werden, daß die Cerlösung 2 n Schwefelsäure und Sulfate der Seltenen Erden, die Natriumarsenitlösung noch Natriumsulfat enthielten. Neben dem Oxydationsvorgang traten also auch noch Verdünnungseffekte auf, wodurch die Titrationskurve zu Beginn leicht durchgebogen ist.

Der Aequivalenzpunkt war auch hier sehr genau zu ermitteln. Da die Steigungsdifferenz ca 10 cm/mVal betrug, war der Fehler des Aequivalenzpunktes bei Vorlagen von 1 bis 10 Milliäquivalenten der Cer- bzw. der Arsenitlösung kleiner als ± 0,1 %.

Nimmt man die Titration in Anwesenheit größerer Säuremengen vor, so wird die Steigungsdifferenz deutlich geringer. Beim Arbeiten mit Lösungen, die am Aequivalenzpunkt

3 n an Schwefelsäure waren, betrug die Steigungsdifferenz nur noch ca 8 cm/mVal und bei Lösungen mit 5 n H_2SO_4 nur noch ca 6 cm/mVal, in 10 n Schwefelsäure ließ sich die dilatometrische Titration nicht mehr durchführen.

3.5. System $KMnO_4/FeSO_4$

Aufgrund der tief violetten Eigenfarbe des Permanganations kann bei der Manganometrie auf zusätzliche Indikatoren verzichtet werden. Deshalb gehört die manganometrische Bestimmung des Eisens in schwefelsaurer, chloridfreier Lösung zu der ältesten maßanalytischen Methoden. Da die Anwesenheit von Chloridionen ohne weitere Zusätze während der Titration zur Bildung von elementarem Chlor führte, konnten die dilatometrischen Versuche nur mit chloridfreien Lösungen durchgeführt werden.

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O \qquad (25)$$

Die dilatometrische Titration von Eisen(II) mit Mangan(VII) zeigte trotz der Bildung von Wasser einen Verlauf wie Abb.5 und damit eine Volumenabnahme. Der Aequivalenzpunkt war jedoch nicht sehr genau zu bestimmen, da die Steigungsdifferenz nur bei 5 cm/mVal lag. Der ermittelte Fehler lag demnach - für Vorlagen von 1 - 10 mMol - bei ca 0,4 %. Die Erhöhung der Säurekonzentration führte zu

noch ungenaueren Werten.

Bei der umgekehrten Reaktion - hierbei wurde die vorgelegte, neutrale Permanganatlösung mit n-Schwefelsäure aufgefüllt - fiel kurz nach Beginn der Titration Braunstein aus, der dann aber im Verlauf der Titration wieder aufgelöst wurde, so daß auf die Gesamtreaktion die obige Reaktionsgleichung angewandt werden konnte. Die graphische Darstellung der dilatometrischen Titration (Abb.7) zeigt deutlich die Primärreaktion

$$MnO_4^- + 3\ Fe^{2+} + 4\ H^+ = MnO_2 + 3\ Fe^{3+} + 2\ H_2O \qquad (26)$$

die unter leichter Volumenkontraktion abläuft. Die Sekundärreaktion führt durch die Auflösung des Mangandioxidhydrats zu einer starken Volumenabnahme

$$MnO_2 + 2\ Fe^{2+} + 4\ H^+ = Mn^{2+} + 2\ Fe^{3+} + 2\ H_2O \qquad (27)$$

Die beiden Schnittpunkte S_1 und S_2 stehen im Verhältnis

$$S_1 : S_2 = 3{,}2 : 5 \qquad (28)$$

Obwohl die beiden Teilreaktionen 26 und 27 nach der Lage des Schnittpunktes S_1 nicht ganz quantitativ hintereinander ablaufen (theoretisch $S_1 : S_2 = 3{,}0 : 5$), ist doch die Mangan(IV)zwischenstufe dilatometrisch sehr gut zu erkennen.

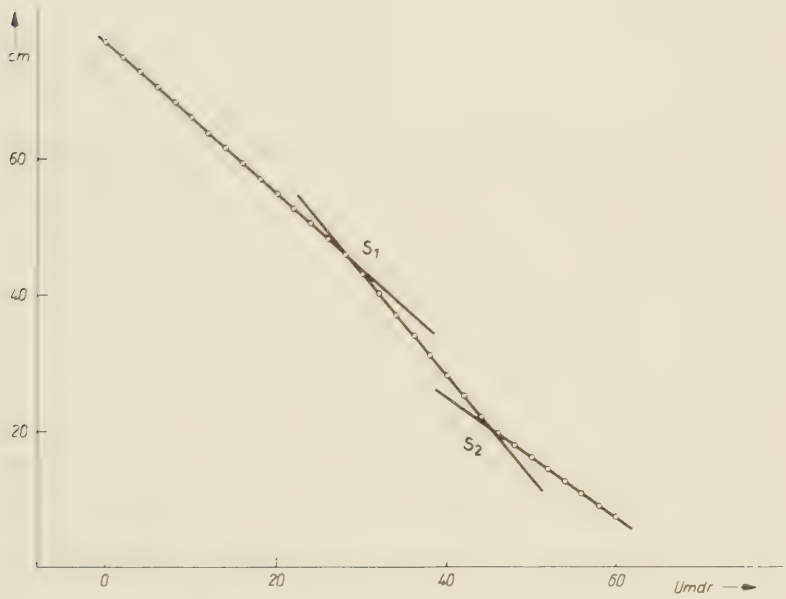

Abb. 7

Dilatometrische Titration von MnO_4^- mit Fe^{2+}.

Die Primärreaktion Mn(VII)→Mn(IV) und die Sekunddär-reaktion Mn(IV)→Mn(II) sind deutlich zu unterscheiden.

S_2 ist der Aequivalenzpunkt der Gesamtreaktion.

3.6. System $KMnO_4/Na_3AsO_3$

Die Reduktion von Permanganationen durch Arsenitionen in 0,5n - 1n schwefelsaurer Lösung verläuft ohne weitere Zusätze sehr kompliziert. Holluta versuchte dieses Problem durch ein Schema zu lösen, indem er die Gesamtreaktion

$$2\ MnO_4^- + 5\ AsO_3^{3-} + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ AsO_4^{3-} + 3\ H_2O \quad (29)$$

in eine Folge von 8 Redox- und Gleichgewichtsreaktionen (29a - h) zerlegte, wobei Reaktion 29a geschwindigkeitsbestimmend ist.[41]

$$MnO_4^- + AsO_3^{3-} = MnO_3^- + AsO_4^{3-} \quad (29a)$$

$$2\ MnO_3^- + 4\ H^+ = MnO_4^- + Mn^{3+} + 2\ H_2O \quad (29b)$$

$$Mn^{3+} + 2\ AsO_4^{3-} = [Mn(AsO_4)_2]^{3-} \quad (29c)$$

$$2\ Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+} \quad (29d)$$

$$MnO_4^- + 4\ Mn^{2+} + 8\ H^+ = 5\ Mn^{3+} + 4\ H_2O \quad (29e)$$

$$Mn^{4+} + 4\ H_2O = Mn(OH)_4 + 4\ H^+ \quad (29f)$$

$$Mn^{4+} + H_2O + AsO_3^{3-} = Mn^{2+} + AsO_4^{3-} + 2\ H^+ \quad (29g)$$

$$2\ Mn^{3+} + H_2O + AsO_3^{3-} = 2\ Mn^{2+} + AsO_4^{3-} + 2\ H^+ \quad (29h)$$

Die Reduktion führt also teilweise zum Mangan(II)ion, wird jedoch auch teilweise bei der Mangan(III)stufe unter Bildung eines Mangan(III)arsenatkomplexes beendet (29c). Bei Zusatz von Osmium (VIII)oxid als Katalysator verläuft die Reduktion zwar quantitativ zum Mangan(II) [38],

doch kann man an der Farbe der Lösung erkennen, daß das Permanganation zu dem grünlichbraunen Mangan(III)arsenatkomplex und dieser dann erst weiter zum Mangan(II)ion reduziert wird.

Die dilatometrische Titration von schwefelsaurer Permanganatlösung mit Natriumarsenit zeigt deutlich die Bildung von Zwischenstufen an. Da aber die einzelnen Schnittpunkte S_1, S_2 und S_3 (Abb.8) nicht in einfachen gradzahligen Verhältnissen stehen, können ohne weitere Versuche über die Zwischenstufen keine genauen Aussagen gemacht werden. Die Abszissen der Schnittpunkte bilden die Verhältnisse

$$\begin{aligned} S_1 &: S_2 = 3{,}5 : 5 \\ S_3 &: S_2 = 4{,}1 : 5 \end{aligned} \qquad (30)$$

Da die Steigungsdifferenzen zwischen den einzelnen Kurventeilen gering ist, lassen sich die Schnittpunkte nicht genau ermitteln, und die Titrationskurve erscheint gekrümmt. Daher ist diese Methode zur Aequivalenzpunktsbestimmung ungeeignet.

Während die Redox-Titration bei Vorlage von Permanganat unter Bildung einer unter Umständen dilatometrisch faßbaren Zwischenstufe - wahrscheinlich einem Mangan(III)-arsenatkomplex - abläuft, zeigt die umgekehrte Titration zwar einen "normalen" Kurvenverlauf analog Abb. 5, doch ist auch hier die Aequivalenzpunktsbestimmung aufgrund

der geringen Steigungsdifferenz von 2 cm/mVal schwierig.

Abb. 8

Titration von MnO_4^- mit AsO_3^{3-} unter Ausbildung einer Zwischenstufe

S_2 ist der Reaktion 29 zukommende Aequivalenzpunkt

VOLUMENAENDERUNG PRO FORMELUMSATZ

Bei der Betrachtung der Volumenänderung bei Redox-Reaktionen fällt auf, daß auch bei Reaktionen, die unter Bildung von Wasser ablaufen, eine Volumenkontraktion eintritt, wie es z.B. die Titrationen mit Dichromat und Permanganat zeigen. Bei der Reduktion von Chrom(VI) mit Eisen(II)

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O \qquad (19)$$

werden pro Formelumsatz sogar 7 Mol Wasser, d.h. 126 ml Wasser gebildet. Dennoch nimmt das Volumen im Verlauf der Titration unter den in 3.1 geschilderten Bedingungen ab. Aus der Steigungsdifferenz zwischen Reaktions- und Ueberschußgeraden berechnet sich die Volumenänderung pro Formelumsatz überschlagsmäßig zu

$$\Delta V_S = -\ 80\ ml \qquad (31)$$

denn eine Meniskusverschiebung um 1 cm bedeutet eine Volumenänderung von $1{,}96 \cdot 10^{-3}$ ml, ein Formelumsatz entspricht $6 \cdot 10^3$ mVal.

Um dieses Phänomen erklären zu können, betrachten wir zuerst einmal die obige Reaktion unter den Bedingungen der unendlichen Verdünnung. Nach den neuesten verfügbaren Daten betragen die konventionellen partiellen molalen Vo-

lumina bei unendlicher Verdünnung und 25° C für die einzelnen Ionen [19]:

$$\begin{aligned} \bar{V}^{o}_{con}\ Cr_2O_7^{2-} &= 73{,}0 \ \text{ml/Mol} \\ Fe^{2+} &= -24{,}7 \\ H^{+} &= 0 \\ Cr^{3+} &= -39{,}5 \\ Fe^{3+} &= -43{,}7 \end{aligned} \qquad (32)$$

Mit dem Molvolumen des Wassers von 18,1 ml/Mol kann man nun die Volumenänderung pro Formelumsatz berechnen:

$$73{,}0 + 3(-24{,}7) \rightarrow 2(-39{,}5) + 6(-43{,}7) + 7 \cdot 18{,}1$$

$$\Delta\bar{V}^{o} = -213{,}4 \ \text{ml} \qquad (33)$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß bei dieser Reaktion unter den Grenzbedingungen der unendlichen Verdünnung eine Volumenkontraktion von 213,4 ml stattfindet - trotz der Bildung von 7 Mol Wasser. Im Vergleich dazu erscheint der aus den Ergebnissen der Titrationen abgeschätzte Wert von ca 80 ml bei endlicher Verdünnung und 20° C viel zu gering.

Betrachten wir daher etwas genauer, welche Vorgänge bei der dilatometrischen Titration zu Volumenänderungen führen, und zwar durch folgendes Gedankenexperiment: Kaliumdichromat und Eisensulfat, die in der Vorlage bzw. in der Titrierlösung in den Konzentrationen $c_{Cr(VI)1}$ bzw.

$c_{Fe(II)1}$ vorliegen, werden zunächst, ohne daß dabei eine chemische Reaktion eintritt, auf ihre Aequivalenzkonzentrationen($c_{Cr(VI)2}$ bzw. $c_{Fe(II)2}$) verdünnt. Dann erst soll die chemische Umsetzung unter Bildung der Reaktionsprodukte erfolgen. Für die einzelnen Teilreaktionen ergeben sich dann folgende Volumenänderungen

ΔV_1 : Ueberführung von $K_2Cr_2C_7$ der Konzentration $c_{Cr(VI)1}$ in der Vorlage auf die Konzentration $c_{Cr(VI)2}$ am Aequivalenzpunkt vor Ablauf der Reaktion.

ΔV_2 : Ueberführung von $FeSO_4$ der Konzentration $c_{Fe(II)1}$ der Titrierlösung auf die Aequivalentkonzentration vor Ablauf der Reaktion $c_{Fe(II)2} = 6\ c_{Cr(VI)2}$

ΔV_3 : Reaktion 21, d.h. die Ueberführung von $Cr_2O_7^{2-}$ und Fe^{2+} der Konzentration $c_{Cr(VI)2}$ und $c_{Fe(II)2}$ in Cr^{3+}-Ionen und Fe^{3+}-Ionen der Konzentrationen $c_{Cr(III)} = 2\ c_{Cr(VI)2}$ und $c_{Fe(III)} = c_{Fe(II)2}$. Außerdem werden 14 Mol H^+ unter Bildung von 7 Mol Wasser verbraucht. Die Konzentrationen von K^+ sowie der Anionen Cl^- und SO_4^{2-} bleiben bei der Reaktion konstant, führen also zu keinen Volumenänderungen.

Da sowohl Vorlage als auch Titrierlösung den gleichen Zusatz von Säure enthalten, brauchen für die Säuren keine Verdünnungen berücksichtigt werden. Die der Reaktion zukommende Volumenänderung ΔV_3 läßt sich aus der Gesamtvo-

lumenänderung bis zum Aequivalenzpunkt ΔV_{ges} berechnen,

$$\Delta V_3 = \Delta V_{ges} - \Delta V_{Stab} - \Delta V_1 - \Delta V_2 \qquad (34)$$

davon sind neben ΔV_{ges} auch die anderen Teiländerungen experimentell bestimmbar:

ΔV_{Stab} durch die Titration Wasser/Wasser,

ΔV_1 durch Verdünnung der vorgelegten Dichromatlösung von $c_{Cr(VI)1}$ auf $c_{Cr(VI)2}$ mit dem betreffenden Säuregemisch,

ΔV_2 durch Zugabe von Eisensulfatlösung der Konzentration $c_{Fe(II)1}$ zu der vorgelegten Säure, bis die Konzentration $c_{Fe(II)2}$ erreicht ist.

Die aus diesem Gedankenexperiment errechenbare Volumenänderung pro Formelumsatz beträgt

$$\Delta V_V = - 59{,}3 \text{ ml} \qquad (35)$$

Der über die Verdünnungskurven erhaltene Wert für ΔV_V differiert natürlich von dem oben angegebenen überschlagsmäßigen Wert ΔV_S, der aus den Steigungen von Reaktions- und Ueberschußgeraden berechnet worden war, da nach dem Aequivalenzpunkt durch die weitere Zugabe der Eisen(II)lösung Fe^{2+}, Fe^{3+} und Cr^{3+} verdünnt wurden. Eine solche Abschätzung liefert also nur bedingt brauchbare Werte.

Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung ist nicht möglich, da bei den vorliegenden Versuchen mit konstanter hoher Säurekonzentration gearbeitet wurde und außerdem die Konzentrationen zu hoch waren. Diese hohe Säurekonzentration (2n), die sich bei der Reaktion nur unwesentlich änderte, behinderte aufgrund der interionischen Wechselwirkungen die dem Einfluß der dreiwertigen Ionen zukommende Volumenkontraktion; denn schon in einer einmolaren Lösung eines 1-1-Elektrolyten beträgt der mittlere Abstand zwischen zwei Ionen nur noch 9,4 Å [42]. Im Gegensatz dazu hat die Tatsache, daß die Messungen bei 20° C ausgeführt wurden, während sich Milleros Angaben auf 25° C bezogen, einen zu geringen Einfluß, um die Diskrepanz zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Wert zu erklären.

Da noch nicht für alle Ionen die partiellen Molvolumina tabelliert sind, kann nur noch für Reaktion 25 die Volumenänderung bei unendlicher Verdünnung berechnet werden. Aus den Daten von Millero folgt hier für die Volumenänderung pro Formelumsatz:

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H^+ = 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\ H_2O \qquad (25)$$

$$5(-24,7) + 42,5 \longrightarrow 5(-43,7) + (-17,7) + 4 \cdot 18,1$$

$$\Delta\bar{V}^0 = -156,9\ ml \qquad (36)$$

Der experimentell gefundene Wert beträgt hier $\Delta V_v = -49$ ml. Auch hier kann der relativ niedrige Zahlenwert auf die hohen Konzentrationen und ganz besonders auf den Einfluß der überschüssigen Schwefelsäure zurückgeführt werden.

Insgesamt lassen sich für die untersuchten Systeme folgende Volumenänderung pro Formelumsatz unter den angegebenen Konzentrationsbedingungen aus den Titrationskurven ermitteln (bei 20° C), wenn man jeweils die Auswertung über das oben angegebene Gedankenexperiment durchführt

System		ΔV_v =
	$K_2Cr_2O_7/FeSO_4$	- 59,3 ml
	$/Na_3AsO_3$	- 74,5
	$Ce(SO_4)_2/FeSO_4$	- 21,0
	$/Na_3AsO_3$	- 43,3
	$KMnO_4/FeSO_4$	- 48,9
	$/Na_3AsO_3$	- 42,3

5. ZUSAMMENFASSUNG

Da sich bei chemischen Reaktionen in wässrigen Lösungen die Konzentrationen der einzelnen Komponenten ändern, ändern sich auch die konzentrationsabhängigen partiellen Molvolumina, wobei dann das Gesamtvolumen der Lösung nicht konstant bleibt. Diese Vergrößerung oder Verkleinerung des Gesamtvolumens kann man zur Indizierung bei Titrationen benutzen, indem man mit Hilfe einer Dilatometerbürette Titrierlösung portionsweise zur Vorlage gibt und nach jeder Zugabe das Volumen der Lösung an einer Meßkapillaren abliest und graphisch aufträgt. Analog zur Konduktometrie ergibt sich der Aequivalenzpunkt als Schnittpunkt von Reaktions- und Ueberschußgeraden.

Nachdem es gelungen war, die Messung der Volumenänderung bei Fällungs- und Neutralisationsreaktionen zur Aequivalenzpunktsbestimmung heranzuziehen [4) 5) 6)], wurde in der vorliegenden Arbeit die Anwendung auf verschiedene Redox-Reaktionen untersucht. Dafür mußte zunächst die zur Verfügung stehende Dilatometerbürette geeicht werden, die dann erlaubte, Volumenänderungen von $2 \cdot 10^{-5}$ ml zu beobachten.+

+ Bei einem weiterentwickelten Gerät beträgt die Ablesegenauigkeit bei gleichem Gesamtvolumen $7 \cdot 10^{-6}$ ml.

Die dilatometrischen Titrationen lieferten für die Systeme $Ce(SO_4)_2/FeSO_4$ bzw. Na_3AsO_3 und $K_2Cr_2O_7/FeSO_4$ bzw. Na_3AsO_3 sehr genaue Ergebnisse. Bei Vorlagen von ca. 1 - 12 mVal betrug der Fehler für die Aequivalenzpunktsbestimmung ± 0,1 %, wobei bei allen Systemen sowohl das Reduktions- als auch das Oxydationsmittel vorgelegt werden kann.

Bei den Systemen $KMnO_4/FeSO_4$ und $KMnO_4/Na_3AsO_3$ ergab die dilatometrische Aequivalenzpunktsbestimmung keine genauen Werte. Während die Titration von Eisen(II) mit Mangan(VII) mit einem Fehler von ± 0,4 % noch bedingt brauchbare Ergebnisse lieferte, war die umgekehrte Reaktion, bei der sich als Zwischenstufe Mangan(IV)oxidhydrat bildete, für dilatometrische Titrationen weniger geeignet. Bei dem System Permanganat/Arsenit waren unabhängig von den Vorlagen im Aequivalenzpunkt die Differenzen der Steigungen von Reaktions- und Ueberschußgeraden so gering, daß bei der dilatometrischen Titration der Fehler der Aequivalenzpunktsbestimmung größer als ± 1 % war. Jedoch zeigte die graphische Auftragung der Titrationskurve der Reduktion von Permanganat mit Arsenit, trotz der Zugabe von Osmium(VIII) als Katalysator, deutlich das Auftreten einer Zwischenstufe - wahrscheinlich ein Mangan(III)komplex.

Für die untersuchten Reaktionen wurde weiterhin die Volumenänderung ΔV_V pro Formelumsatz für den betreffenden Konzentrationsbereich bestimmt und bei den Systemen $K_2Cr_2O_7/FeSO_4$ und $KMnO_4/FeSO_4$ mit den Werten $\Delta\bar{V}^o$ verglichen, die man aus den konventionellen partiellen Molvolumina bei unendlicher Verdünnung der Ausgangs- und Endprodukte erhält. Die Werte stimmen größenordnungsmäßig überein. Die Unterschiede erklären sich aus dem bei der Titration nicht zu umgehenden großen Fremdelektrolytzusatz.

Insgesamt kann gesagt werden, daß für viele Titrationen die dilatometrische Indizierung mit sehr guten Ergebnissen angewandt werden kann. Da der apparative Aufwand nicht groß ist, kann diese Methode bei speziellen Problemen, bei denen sich die üblichen Indikatoren wie z.B. Farbstoffe oder Potentialmessungen nicht anwenden lassen, eine einfache Lösungsmöglichkeit bieten. Außerdem liefert die dilatometrische Indizierung von Titrationen bei einigen Reaktionen Hinweise auf auftretende Zwischenstufen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G.W. Ewing,
   Physikal. Analysen- und Untersuchungsmethoden
   der Chemie, Wien 1961

2. G. Wiese,
   D.B.P. Anmeldung W 40274 III/12e

3. K.F. Jahr und E. Gegner,
   Angew. Chem. 79, 690 (1967)

4. K.F. Jahr, G. Wiese und R. Uttech,
   Z. Anal. Chem. 241, 110 (1968)

5. G. Wiese und H. Lang,
   Z. Anal. Chem. 255, 261 (1971)

6. G. Wiese und J. Wunsch,
   Z. Anal. Chem., im Druck

7. ... Wicke,
   Angew. Chem. 78, 1 (1966)

8. L. Pauling,
   Die Natur der chem. Bindung, Weinheim 1962, 96

9. ibid., 431

10. J. Lennard-Jones und J.A. Pople,
    Proc. Roy. Soc. (London) A 205, 155 (1951)

11. Handbook of Chemistry and Physiks, 51. Aufl., E 62

12. J.D. Bernal und R.H. Fowler,
    J. Chem. Phys. 1, 515 (1933)

13. G. Nemethy und H. A. Scheraga,
    J. Chem. Phys. 36, 3382 (1962

14. B. Hasted und G.W. Roderick,
J. Chem. Phys. 29, 17 (1958)

15. G. Nemethy,
Angw. Chem. 79, 260 (1967)

16. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie
3. Aufl. 1967, 18, 472

17. H.S. Frank und W.-Y. Wen
Disc. Farad. Soc. 24, 133 (1957)

18. O. Ya. Samoilov,
Disc. Farad. Soc. 24, 141 (1957)

19. F. J. Millero,
Chem. Rev. 71, 147 (1971)

20. D. O. Masson,
Phil. Mag. 8, 218 (1929)

21. O. Redlich und P. Rosenfeld,
Z. physikal. Chem. A 155, 65 (1931)

22. O. Redlich und P. Rosenfeld,
Z. Elektrochem. 37, 705 (1931)

23. T.F. Young und M.B. Smith,
J. Phys. Chem. 58, 716 (1954)

24. R.H. Stokes und R.A. Robinson,
Trans. Farad. Soc. 53, 301 (1957)

25. M.H. Panckhurst,
Rev. Pure Appl. Chem. 19, 45 (1969)

26. L.G. Hepler,
J.Phys. Chem. 61, 1426 (1957)

27. H.H. Weber und D. Nachmannsohn
Biochem. Z. 204, 215 (1929)

28. A. Bodanszky und J. Kauzmann,
J. Phys. Chem. 66, 177 (1962)

29. E. Rumin
Z. physikal. Chem. 14, 466 (1894)

30. Handbook of Chemistry and Physiks, 51. Aufl., F 5

31. W. Petzold,
Die Cerimetrie, Weinheim 1955, 35

32. ibid., 61

33. ibid., 41

34. ibid., 144

35. G. Jander, K.F. Jahr und H. Knoll,
Die Maßanalyse, Samml. Göschen 221/221a,
Aufl. 1966, 82

36. ibid., 80

37. G. Brenneke,
in Die chem. Analyse 33, Stuttgart 1951, 223

38. K. Gleu,
Z. Anal. Chem. 95, 385 (1933)

39. E.G. Jones und F.G. Soper,
J. Chem. Soc. (London) 1935, 802

40. G.F. Smith und F.R. Duke,
Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. 15, 120 (1943)

41. J. Holluta,
Z. anorg. Chem. 168, 361 (1928)

42. R.A. Robinson und R.H. Stokes,
Elektrolyte Solutions, London 1959, 15

ANHANG

1. System $K_2Cr_2O_7/FeSO_4$

Beispiel für den Verlauf einer dilatometrischen Titration (Abb.5)

Vorlage: 50 ml einer 0,2000 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung wurden unter Zusatz von 5 ml 12 m HCl und 5 ml 6 m H_2SO_4 mit einem frisch entgasten Säuregemisch, das 1 Mol HCl und 0,5 Mol H_2SO_4 pro Liter enthielt, auf ca 80 ml aufgefüllt.

Titrierlösung: 0,5086 n $FeSO_4$-Lösung, die ebenfalls 1 Mol HCl und 0,5 Mol H_2SO_4 pro Liter enthielt.

Zugabe von Titrierlösung (in Umdrehungen):	0,00	5,00					
Meniskusstand (in cm):	67,20	63,20					
10,02	15,00	20,01	25,00	30,02	35,02	40,00	45,00
59,09	54,99	50,88	46,75	42,64	38,52	34,44	30,34
50,04	55,00	60,00	65,02	70,02	75,00		
26,20	23,10	21,43	19,74	18,05	16,38		

Reproduzierbarkeit

Vorlage $K_2Cr_2O_7$ A 0,1010 n
B 0,2000 n

Titrierlösung $FeSO_4$ A 0,2567 n
B 0,5086 n

Nr.	Vorlage (ml)	(mVal)	Schnittpunkt (Umdr.)	Umdr.pro ml Vorlage
A 1	48,00	4,848	53,52	1,115
A 2	40,02	4,042	44,70	1,117
A 3	30,00	3,030	33,48	1,116
A 4	10,00	1,010	11,14	1,114
A 5	20,00	2,020	22,30	1,115
A 6	40,00	4,040	44,56	1,114
B 1	50,00	10,000	55,71	1,114
B 2	50,00	10,000	55,75	1,115
B 3	30,00	6,000	33,46	1,115
B 4	61,81	12,362	68,80	1,113

Vorlage $FeSO_4$ 0,5086 n

Titrierlösung $K_2Cr_2O_7$ 0,2000 n

Bei den Titrationen 2-6 wurde Phosphorsäure zugesetzt.

					Δm	mMol H_3PO_4
1	8,00	4,069	57,66	7,208	0,5580	
2	8,00	4,069	57,65	7,207	0,4638	2
3	8,00	4,069	57,66	7,208	0,3729	8
4	8,00	4,069	57,68	7,210	0,3421	12
5	8,00	4,069	57,60	7,201	0,2540	20
6	8,00	4,069	57,72	7,215	0,1664	40

2. System $K_2Cr_2O_7/Na_3AsO_3$

Vorlage $K_2Cr_2O_7$ 0,2000 n

Titrierlösung Na_3AsO_3 0,4006 n

Nr.	Vorlage (ml)	(mVal)	Schnittpunkt (Umdr.)	Umdr./ml
1	40,00	8,000	56,71	1,418
2	60,00	12,000	84,89	1,415
3	30,00	6,000	42,40	1,413
4	20,00	4,000	24,28	1,414
5	10,00	2,000	14,15	1,415
6	50,00	10,000	70,79	1,416
7	30,00	6,000	42,47	1,416
8	40,00	8,000	56,60	1,415

Vorlage Na_3AsO_3 0,4006 n

Titrierlösung $K_2Cr_2O_7$ 0,2000 n

1	10,00	4,006	56,70	5,670
2	12,00	4,807	68,03	5,669
3	15,00	6,009	85,04	5,669
4	5,00	2,003	28,34	5,667
5	8,00	3,205	45,35	5,669

3. System $Ce(SO_4)_2/FeSO_4$

Vorlage $Ce(SO_4)_2$ 0,1758 n

Titrierlösung $FeSO_4$ A 0,2567 n
B 0,5086 n

Nr.	Vorlage (ml)	Vorlage (mVal)	Schnittpunkt (Umdr.)	Umdr./ml
A 1	5,00	0,879	9,72	1,944
A 2	10,00	1,758	19,40	1,940
A 3	30,00	5,274	58,21	1,940
A 4	25,00	4,395	48,53	1,941
A 5	15,00	2,637	29,13	1,942
A 6	20,00	3,516	38,81	1,941
A 7	35,00	6,153	67,94	1,941
B 1	60,00	10,548	58,78	0,980
B 2	70,86	12,457	69,42	0,980
B 3	74,81	13,152	73,29	0,980
B 4	50,00	8 ,790	48,96	0,979
B 5	40,00	7,032	38,17	0,979
B 6	30,00	5,274	29,41	0,980

Vorlage $FeSO_4$ 0,2567 n

Titrierlösung $Ce(SO_4)_2$ 0,1758 n

1	5,00	1,284	20,70	4,140
2	5,00	1,284	20,69	4,139
3	10,00	2,567	41,39	4,139
4	15,00	3,851	62,08	4,139
5	10,00	2,567	41,39	4,139

4. System $Ce(SO_4)_2/Na_3AsO_3$

Vorlage $Ce(SO_4)_2$ 0,1758 n

Titrierlösung Na_3AsO_3 0,4006 n

Nr.	Vorlage (ml)	Vorlage (mVal)	Schnittpunkt (Umdr.)	Umdr./ml
1	30,00	5,274	37,30	1,243
2	50,00	8,790	62,19	1,244
3	20,00	3,516	24,87	1,244
4	15,00	2,637	18,69	1,246
5	10,00	1,758	12,44	1,244
6	25,00	4,395	31,09	1,244
7	35,00	6,153	43,55	1,244
8	40,00	7,032	49,73	1,243

Vorlage Na_3AsO_3 0,1967 n

Titrierlösung $Ce(SO_4)_2$ 0,1757 n

1	10,00	1,967	31,56	3,156
2	5,00	0,984	15,78	3,156
3	20,00	3,934	63,11	3,155
4	15,00	2,951	47,32	3,155
5	15,00	2,951	47,33	3,155
6	10,00	1,967	31,55	3,155

5. System $KMnO_4/FeSO_4$

Titrationsverlauf (Abb.7)

Vorlage: 40 ml 0,2000 n $KMnO_4$-Lösung, die mit frisch entgaster Schwefelsäure, die 20 ml H_2SO_4 (d=1,84) pro Liter enthielt, auf ca 80 ml aufgefüllt wurde.

Titrierlösung: 0,4998 n $FeSO_4$-Lösung, die 20 ml H_2SO_4 pro Liter enthielt.

Zugabe von Titrierlösung (in Umdrehungen):	0,00	2,03					
Meniskusstand (in cm):	77,33	75,12					
4,00	6,00	8,02	10,02	12,00	14,00	16,01	18,00
72,92	70,70	68,43	66,18	63,98	61,70	59,45	57,86
20,00	22,04	24,02	26,01	28,00	30,02	32,00	34,16
55,47	53,07	50,72	48,45	46,10	43,37	41,91	37,30
36,21	38,05	40,00	42,00	44,02	46,00	48,00	50,02
34,01	31,36	28,37	25,30	22,13	19,78	18,25	16,39
52,00	54,04	56,00	58,01	60,03			
14,63	12,81	11,04	9,21	7,5			

Verhältnis der Titrierpunkte

Nr.	Vorlage (ml)	S_1 (Umdr.)	S_2 (Umdr.)	S_1/S_2
1	30,00	20,85	32,30	0,646
2	30,00	20,00	32,20	0,621
3	20,00	13,56	20,75	0,654
4	40,00	29,25	44,90	0,651
5	60,00	43,71	68,25	0,642

Reproduzierbarkeit

Vorlage $FeSO_4$ 0,4998 n

Titrierlösung $KMnO_4$ 0,2000 n

Nr.	Vorlage (ml)	Vorlage (mVal)	Schnittpunkt (Umdre.)	Umdr./ml
1	8,00	3,998	56,67	7,084
2	10,00	4,998	70,82	7,082
3	6,00	2,998	42,49	7,081
4	4,00	1,999	28,34	7,086
5	15,00	7,497	106,25	7,083
6	20,00	9,996	141,68	7,084
7	4,00	1,999	28,33	7,083
8	2,00	0,999	14,16	7,080

6. System $KMnO_4/Na_3AsO_3$

Titrationsverlauf (Abb.8)

Vorlage: 20 ml 0,2000 n $KMnO_4$-Lösung, die unter Zusatz von 2 Tropfen 0,001 m Osmium(VIII)lösung mit 1 m H_2SO_4 auf ca 80 ml aufgefüllt wurde.

Titrierlösung: 0,4006 n Na_3AsO_3-Lösung.

Zugabe von Titrierlösung (in Umdrehungen):						0,00	3,50
Meniskusstand (in cm):						44,85	40,85
6,02	9,08	12,00	15,01	18,02	21,04	24,00	27,02
38,11	34,62	31,02	27,45	23,92	20,79	18,08	15,49
30,00	33,03	36,00	39,00	42,03	45,00	48,00	
13,33	11,12	9,11	6,92	4,79	2,62	0,52	

Verhältnisse der Schnittpunkte

Nr.	Vorlage (ml)	S_1 (Umdr.)	S_2 (Umdre.)	S_3 (Umdre.)	S_1/S_2	S_3/S_2
1	40,00	39,8	55,8	45,4	0,713	0,815
2	30,00	29,8	43,3	34,9	0,688	0,806
3	20,00	18,5	26,8	22,3	0,690	0,831
4	10,00	10,4	14,4	12,0	0,722	0,834
5	30,00	30,0	42,6	35,0	0,704	0,822

Reproduzierbarkeit

Vorlage Na_3AsO_3 0,4006 n

Titrierlösung $KMnO_4$ 0,2000 n

Nr.	Vorlage (ml)	Vorlage (mVal)	Schnittpunkt (Umdr.)	Umdr./ml
1	10,00	4,006	56,21	5.621
2	5,00	2,003	25,75	5,550
3	20,00	8,012	113,64	5,682
4	15,00	6,009	86,02	5,735
5	10,00	4,006	57,08	5,708

Die vorliegende Arbeit wurde von Ende 1969 bis Sommer 1971 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Wiese angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. G. Wiese herzlich danken für die Ueberlassung des Themas, die zur Verfügung gestellten Mittel und die in vielen fruchtbaren Diskussionen erhaltenen Anregungen.

LEBENSLAUF

Am 23.10.1942 wurde ich in Darmstadt geboren. In Osnabrück wurde ich 1949 eingeschult und besuchte von 1953 bis zum Abitur 1962 das dortige Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasium.

Das Studium der Chemie begann ich an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster. Dort legte ich 1965 die Diplomvorprüfung ab.

Anschließend setzte ich mein Studium an der Freien Universität Berlin fort und bestand dort 1968 die Diplomhauptprüfung. Meine Diplomarbeit über "Versuche zur Darstellung p-substituierter 1-Diazo-2.3.4.5-tetraphenylcylopentadiene" fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. W. Broser im Institut für Organische Chemie an.

Mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation begann ich Ende 1969 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Wiese im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin.

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33, Garystr. 45